

METHOD FOR MANUFACTURING CEMENT

Publication number:	JP2004231480 (A)	Also published as:
Publication date:	2004-08-19	JP4156390 (B2)
Inventor(s):	NAKAHARA AKIHIKO; NAKAMURA AKINORI; TAKEMOTO TAKASHI	
Applicant(s):	TOKUYAMA CORP	
Classification:		
- international:	C04B7/42; C04B7/00; (IPC1-7): C04B7/42	
- European:		
Application number:	JP20030023494 20030131	
Priority number(s):	JP20030023494 20030131	

Abstract of JP 2004231480 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing cement by which disposed ferrous sulfate is effectively utilized for cement without adversely affecting the manufacture of the cement.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231480

(P2004-231480A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl.⁷

C04B 7/42

F I

C04B 7/42 Z A B

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-23494 (P2003-23494)
(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 000003182
株式会社トクヤマ
山口県周南市御影町1番1号
(72) 発明者 中原 昭彦
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内
(72) 発明者 中村 明則
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内
(72) 発明者 武本 隆志
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

(54) 【発明の名称】 セメントの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 廃棄処理された硫酸第一鉄をセメントの製造に悪影響を及ぼすことなく、且つ、セメントに有効に利用することが可能なセメントの製造方法を提供する。

【解決手段】 硫酸第一鉄を溶解した酸性水溶液に、該酸性水溶液に対して可溶性のカルシウム塩を添加して石膏を析出せしめ、該石膏を分離し、上記分離後の母液のpHを9以上に調整して該母液より水酸化鉄を析出せしめ、該水酸化鉄を分離し、前記分離された水酸化鉄を鉄源の少なくとも一部としてセメントクリンカを製造し、前記分離された石膏を仕上げ用石膏の少なくとも一部としてセメントクリンカに添加してセメントを製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸第一鉄を溶解した酸性水溶液に、可溶性のカルシウム塩を添加して石膏を析出せしめ、該石膏を分離し、上記分離後の母液のpHを8以上に調整して該母液より水酸化鉄を析出せしめ、該水酸化鉄を分離し、前記分離された水酸化鉄を鉄源の少なくとも一部としてセメントクリンカを製造し、前記分離された石膏を仕上げ用石膏の少なくとも一部としてセメントクリンカに添加することを特徴とするセメントの製造方法。

【請求項2】

硫酸第一鉄を溶解した酸性水溶液が、硫酸第一鉄を塩酸水溶液に溶解させたものである請求項1記載のセメントの製造方法。

【請求項3】

硫酸第一鉄が、硫酸法により酸化チタンを製造する工程において副生するものである請求項1又は2記載のセメントの製造方法。

【請求項4】

酸性水溶液を酸性に調整しながらカルシウム塩の添加を行う請求項1～3のいずれかに記載のセメントの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、セメントの新規な製造方法に関する。詳しくは、廃棄される硫酸第一鉄をセメントの製造に悪影響を及ぼすことなく、且つ、セメントに有効に利用することが可能なセメントの製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

硫酸第一鉄は、硫酸法により酸化チタンを製造する工程において、原料のイルメナイトを硫酸で溶解後、冷却することによって析出し、副生物として分離される。この硫酸第一鉄は、廃水処理剤、試薬等として利用されていたが、近年、酸化チタンの生産量の増大によって、硫酸第一鉄の副生量も増大する傾向があり、これを有効利用する方法が検討されていた。

【0003】

一方、廃棄物の処理方法として、廃棄物をセメントの製造設備において処理する対策が、急速に広がりつつある。例えば、焼却灰、土壌等は、セメント原料の成分を含んでおり、これをセメントクリンカの焼成工程に供給してセメント原料の一部として焼成することにより、セメントを製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平2000-288527号公報

【発明が解決しようとする課題】

セメントの成分として鉄が含まれており、前記硫酸第一鉄はかかる鉄源として有効であり、硫酸第一鉄を原料の一部として利用し、セメントを製造する方法が考えられる。

【0004】

しかしながら、上記焼却灰などと同様に、硫酸第一鉄をセメントクリンカの焼成設備に供給した場合、含有される硫酸成分が原因して設備内、特に、700～1200℃の高温部分、具体的には、窯尻部、或いは、プレヒーター下部にコーティングが起り、長期間の実施により、設備への悪影響が懸念される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、硫酸第一鉄を上記問題なく、しかも、有効に利用してセメントを製造することができる技術を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の反応により硫酸第一鉄の鉄成分と硫酸成分とを分離し、鉄成分はセメント原料として、硫酸成分は石膏としてセメントクリンカ焼成後のセメント成分の調整用に使用することにより、セメントの製造に問題なく使用することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、硫酸第一鉄を溶解した酸性水溶液に、可溶性のカルシウム塩を添加して石膏を析出せしめ、該石膏を分離し、上記分離後の母液のpHを9以上に調整して該母液より水酸化鉄を析出せしめ、該水酸化鉄を分離し、前記分離された水酸化鉄を鉄源の少なくとも一部としてセメントクリンカを製造し、前記分離された石膏を仕上げ用石膏の少なくとも一部としてセメントクリンカに添加することを特徴とするセメントの製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において処理される硫酸第一鉄は特に制限されないが、前記硫酸法による酸化チタンの製造工程より副生する硫酸第一鉄が一般的である。

【0008】

本発明において、上記硫酸第一鉄は、先ず、酸性水溶液に溶解される。酸性水溶液のpHは5.5以下、好ましくは、1～4.5以下に調整することが、後記のカルシウム塩との反応を確実に行わせるために好ましい。

【0009】

また、酸性水溶液のpHの調整は、公知の酸を使用して行うことが可能であるが、硫酸第一鉄の硫酸成分とカルシウム塩との反応を理論量で行い、且つ、最終排水の処理が比較的容易である塩酸が最も好適である。即ち、酸として硫酸を使用した場合、所期の反応は達成できるが、硫酸とカルシウム塩との反応により、石膏が大量に発生することが懸念される。また、有機酸を使用した場合、最終排水のCODの増加が懸念される。

【0010】

酸性水溶液への硫酸第一鉄の溶解は、前記調整されたpHにおける硫酸第一鉄の飽和溶解度以下であることが好ましい。

【0011】

本発明において、上記処理に次いで、硫酸第一鉄を溶解した酸性水溶液に、該酸性水溶液に対して可溶性のカルシウム塩を添加することによって、硫酸成分を石膏として析出せしめる。

【0012】

かかるカルシウム塩としては、炭酸カルシウム、塩化カルシウム等が挙げられ、中でも、塩化カルシウムが好適である。

【0013】

上記カルシウム塩の添加量は、酸性水溶液中の硫酸成分とほぼ当量となるように決定することが好ましい。即ち、カルシウム塩の添加量が少ない場合は、硫酸成分が最終排水中に残留し、その処理が複雑化することがある。また、当量を大幅に越えてカルシウム塩を添加した場合、カルシウムが最終排水中に残留し、同様に排水処理が複雑化することがある。

【0014】

また、カルシウム塩の添加によって酸性水溶液のpHが上昇する場合、酸を追加する等によって、該酸性水溶液を酸性に調整しながらカルシウム塩を添加することが望ましい。

【0015】

上記操作によって析出した石膏は、公知の固液分離方法によって分離される。固液分離方法としては、例えば、フィルタープレス式母過機、遠心分離機、減圧式母過機等による分離方法が一般的であり、本発明において好適に採用される。

【0016】

また、上記石膏は、洗浄を行い、付着している溶質成分、例えば、酸性水溶液に塩酸を使用した場合は塩素分等、を500ppm以下となるまで低減させることが好ましい。

【0017】

尚、本発明において、母液とは固液分離によって得られた液部分を総称するものである。

【0018】

本発明において、石膏を分離後の滷液は、そのpHを9以上、好ましくは、10～12に調整することによって水酸化鉄を析出させる。上記pHが9未満の場合、滷液中の鉄成分が十分不変化できず、最終排水の処理が複雑化する傾向がある。

【0019】

上記pH調整は、公知のアルカリを使用することができるが、排水処理の観点から、無機系のアルカリが好適である。アルカリを具体的に示せば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ化合物、セメント、アルカリ性廃棄物などのアルカリ性組成物が挙げられる。

【0020】

上記操作によって析出した水酸化鉄は、前記石膏と同様公知の固液分離方法によって分離される。

【0021】

この場合も、前記石膏と同様、水酸化鉄は、洗浄を行い、付着している溶質成分、例えば、酸性水溶液に塩酸を使用した場合は塩素分等、を5000ppm以下となるまで低減させることが好ましい。

【0022】

本発明において、上記方法によって分離された水酸化鉄は、セメントクリンカの製造において、鉄源の少なくとも一部として使用する。かかる水酸化鉄の使用態様は、水酸化鉄を含む状態のまま、或いは乾燥してセメントクリンカの製造設備に供給する態様であれば特に制限されない。

【0023】

一般に、セメントクリンカの製造設備は、セメント原料を予熱、仮焼予熱する仮焼炉付プレヒーター、該プレヒーターに接続し、仮焼されたセメント原料を焼成してセメントクリンカとするロータリーキルンよりなる。水酸化鉄は、上記セメント原料と共にプレヒーターの上部より供給する態様、仮焼炉に供給する態様、ロータリーキルンの窯尻部に供給する態様などが一般的である。

【0024】

上記態様のうち、他のセメント原料との混合を十分良好に行うため、原料供給系よりプレヒーター上部より供給する態様が好ましい。

【0025】

また、前記方法によって分離された石膏は、セメントクリンカに混合する仕上げ用の石膏の少なくとも一部として使用される。

【0026】

かかる石膏の添加方法は、通常の仕上げ用石膏と同様にして添加することが可能である。具体的には、セメントクリンカに添加した後、粉碎する態様が一般的である。

【0027】

本発明の方法によって得られたセメントは、通常のセメントと全く遜色なく使用することが可能である。

【0028】

また、前記の本発明の方法によって得られた石膏は、液相から析出させて得られるものであり、その性状は、排脱石膏等、液相から得られる石膏と同等の性状であると考えられるため、セメントへの利用以外にも排脱石膏等と同様の他の用途への利用も可能である。

【0029】

【実施例】

以下、本発明をより具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0030】

実施例1

硫酸第一鉄を4倍量の水に分散させ、そのスラリーにpH1となるまで塩酸を加え、硫酸第一鉄を溶解させ、硫酸第一鉄から持ち込まれる SO_3 量に対して CaO/SO_3 モル比

1となるように、石灰石 (CaCO_3) を添加すると同時に、塩酸を加え、石灰石の添加によるpHの上昇を制御した。

【0031】

上記操作によって析出した石膏を遠心分離機により滷過および水洗浄を行った後、析出した石膏を回収した。回収した石膏を粉末X線回折により生成相を同定した結果、二水石膏の単相であった。なお、蛍光X線分析の結果を表1に示した。

【0032】

これまでの操作によって得られた滷液および洗浄水に水酸化ナトリウムを加え、pHを10に調整することによって溶解している鉄成分を析出させた。このスラリーを加圧滷過によって析出物の滷過および水洗浄後回収した。滷液および洗浄水は、塩酸によってpH調整後排出した。回収した鉄成分の析出物について蛍光X線分析を行った結果を回収石膏と共に表1に示した。

【0033】

【表1】

表1 回収固形分の蛍光X線分析結果

	回収石膏	回収鉄成分
CaO	41.1	1.3
SO ₃	58.6	3.5
Fe ₂ O ₃	0.17	94.4
Cl	0.035	0.46
Na	—	0.23

上記操作によって得られた回収鉄成分を鉄原料の一部として利用し、その他は通常の原料を用いてセメントクリンカを製造し、回収石膏を添加してセメントを製造した。

【0034】

なお、このとき回収鉄成分の使用量は30kg/トクリンカであった。これは、鉄原料の約40%に相当する。

【0035】

次いで、JIS R5201の「セメントの物理試験」に準じ、凝結時間およびモルタル圧縮強さを測定した。

【0036】

測定結果を表2に示した。

【0037】

参考例1

通常の原料を用いて製造したセメントクリンカに排煙脱硫石膏を添加して普通ポルトランドセメントを製造し、得られたセメントについて実施例1と同様の評価を行った。その結果を実施例1の結果とともに表2に示した。

【0038】

【表2】

表2 セメントの物理試験結果

	凝結時間(時-分)		圧縮強さ(N/mm ²)	
	始発	終結	材齢3日	材齢日
実施例1	1-45	2-25	34.1	46.1
参考例1	1-50	2-20	33.5	46.3

【発明の効果】

以上の説明より理解されるように、本発明によれば、従来よりセメント製造用原料として

はその使用が困難とされていた硫酸第一鉄を、セメントの製造における問題を起こすことなく、有効に利用することが可能である。

【 0 0 3 9 】

また、得られるセメントの品質の低下も全く無く、その工業的価値は極めて高いものである。